

tesa Aktiengesellschaft
Hamburg

5

Beschreibung

Orientierte Acrylathaftklebemassen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

10 Die Erfindung betrifft orientierte Polyacrylathaftklebemassen, die Herstellung von diesen sowie ihre Verwendung für Klebebänder.

Durch immer größere Umweltauflagen und Kostendruck besteht zur Zeit der Trend zur Herstellung von Haftklebemassen ohne oder nur mit geringen Mengen an Lösungsmitteln. Dieses Ziel kann am einfachsten durch die Heißschmelz-Technologie (Hotmelt-Technologie) verwirklicht werden. Ein weiterer Vorteil dieser Technologie ist die Produktionszeitverkürzung und damit verbunden die Kostenreduzierung, da Hotmelt-Anlagen Klebemassen bedeutend schneller auf Träger oder Trennpapier laminieren können. Die Hotmelt-Technologie stellt aber immer höhere Anforderungen an die Klebemassen. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden insbesondere Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Zur Herstellung von Acrylathotmelts werden konventionell Acrylatmonomere in Lösung polymerisiert und anschließend das Lösungsmittel in einem Aufkonzentrationsprozess im Extruder entfernt. Neben den Vorteilen der Transparenz und der Witterungsstabilität müssen Acrylathaftklebemassen aber auch hohen Anforderungen hinsichtlich der Scherfestigkeit gerecht werden. Dies wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht.

Für die Eigenschaften von Haftklebemassen spielt auch die Orientierung der Makromoleküle eine bedeutende Rolle. Während der Herstellung, der Weiterverarbeitung oder der späteren (mechanischen) Beanspruchung von Polymeren bzw. Polymermassen kann es zu hohen Orientierungsgraden der Makromoleküle in bevorzugte Richtungen im gesamten Polymerverband kommen. Die Orientierung kann zu besonderen Eigenschaften der entsprechenden Polymere führen. Einige Beispiele für durch den Orientierungsgrad beeinflussbare Eigenschaften sind Festigkeit bzw.

Steifigkeit der Polymere bzw. der daraus hergestellten Kunststoffe, thermische Leitfähigkeit, thermische Stabilität sowie anisotropes Verhalten bezüglich der Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten. Orientierte Polymere können aber auch ein anisotropes Zug-/Dehnverhalten aufweisen. Eine wesentliche von der Orientierung der

5 Bausteine abhängende Eigenschaft ist die Brechung des Lichtes (ausgedrückt durch den entsprechenden Brechungsindex n bzw. die Verzögerung δ). Die Messung der Lichtbrechung dient daher als Methode zur Bestimmung der Orientierung von Polymeren, insbesondere in Haftklebemassen. Eine weitere Methode zur Bestimmung der Orientierung ist die Messung des Rückschrumpfs im freien Film.

10 Die Erhaltung der partiellen Orientierung in konventionellen teilkristallinen Naturkautschukhaftklebemassen wird in der US 5,866,249 beschrieben. Durch die anisotropen Klebeigenschaften konnten innovative Haftklebeanwendungen definiert werden. In der DE 100 34 069 wird dagegen ein Prozess zur Herstellung von orientierten Acrylathhaftklebemassen mittels Elektronenbestrahlung (ES-Bestrahlung) beschrieben. Die DE 100 52 955 beschreibt zudem die Verwendung solcher, nach dem Verfahren gemäß der DE 100 34 069 hergestellten orientierten Acrylathhaftklebemassen.

Von der verfahrenstechnischen Seite bietet die Elektronenstrahlvernetzung Vorteile.

20 So können beispielsweise durch die Vernetzung bestimmte Zustände „eingefroren“ werden. Die Elektronenbestrahlung weist aber auch Nachteile auf. So durchdringen die Elektronenstrahlen nicht nur die Acrylathhaftklebemasse sondern auch das Trägermaterial und führen somit zu einer Schädigung des Haftklebebandes. Die Vernetzungsqualität ist gegenüber anderen Vernetzungsmechanismen in der Regel

25 ebenfalls nur limitiert, da durch die hohe Energie auch eine Zersetzung des Polymers beobachtet wird. Weiterhin ist der apparative Aufwand für die ES-Bestrahlung sehr hoch.

Es besteht somit der Bedarf für ein Verfahren zur Herstellung von orientierten Haftklebemassen über einen anderen Vernetzungsmechanismus, der ist und der einen

30 Polymerabbau verhindert.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung einer orientierten Acrylathhaftklebemasse, welche die oben genannten Nachteile des Standes der Technik nicht

35 aufweist. Insbesondere soll die Acrylathhaftklebemasse mit einem ohne großen

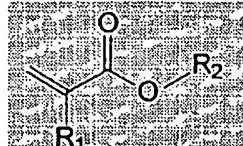
apparativen Aufwand durchführbaren Verfahren herstellbar sein und die unerwünschte Polymerdegradation von Haftklebemasse und/oder Trägermaterial vermieden werden.

Gelöst wird die Aufgabe überraschend und für den Fachmann in nicht vorhersehbarer

5 Weise durch eine Haftklebemasse, wie sie im Hauptanspruch beschrieben ist und sowie deren Herstellung gemäß Anspruch 15.

Der Hauptanspruch betrifft dementsprechend eine permanent orientierte Haftklebemasse, welche durch radikalische Polymerisation erhältlich ist, umfassend ein

10 UV-vernetztes Polymer auf Acrylatbasis, das 1.) zu einem Massenanteil von mindestens 50 % aus mindestens einem acrylischen Monomer gemäß der allgemeinen Formel (I) aufgebaut



(I)

worin R₁ Wasserstoff (H) oder eine Methylgruppe (CH₃) bedeutet und R₂ Wasserstoff (H)

15 oder ein unverzweigter oder verzweigter, gesättigter C₁- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest ist, der optional durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen substituiert sein kann und 2.) zu einem Massenanteil von 0,05 und 1 % aus einem UV-vernetzten Photoinitiator besteht, der nach Norrish Typ I oder Typ II vernetzt sein kann, wobei die Haftklebemasse in Form eines als Schmelze (Hot-melt) aufgetragenen Films eine Vorzugsrichtung 20 aufweist, die im freien Film durch einen Rückschrumpf von mindestens 3 % bezogen auf eine ursprüngliche Ausdehnung des Films in Vorzugsrichtung gekennzeichnet ist.

In weiteren sehr bevorzugten Auslegung weist die Haftklebemasse einen in Vorzugsrichtung gemessenen Brechungsindex n_{MD} auf, der größer ist als ein in einer Richtung

25 senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessener Brechungsindex n_{CD}, wobei die Differenz $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ mindestens $1 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Diese auf Orientierung beuhende Anisotropie kann in einfacher Weise nach Test 2 Brechungsindex gemessen werden.

Die Orientierung der Haftklebemasse bleibt permanent erhalten, wobei mit dem Begriff

30 "permanent" eine Zeitspanne von mindestens 30 Tagen, insbesondere mindestens 3 Monaten, vorzugsweise mindestens 1 Jahr verstanden wird, innerhalb welcher ein ursprünglicher Rückschrumpf des Materials zu höchstens 20 %, insbesondere

höchstens 10 %, vorteilhafterweise bezogen auf den Ausgangswert, vermindert wird.

Die gewünschten Materialeigenschaften werden durch eine mittlere Molekularmasse des Polymers begünstigt, die mindestens 200.000 g/mol betragen sollte.

5

Die zur Polymerisation verwendeten Monomere werden darart gewählt, dass die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebemassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, dass die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend dem „Handbook of

10 Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen. Zur Erzielung einer bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von $T_G \leq 10$ °C werden entsprechend dem vorstehend Gesagten die Monomere bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, dass sich nach der Fox-Gleichung 15 (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

20 Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K.

25 Es ist besonders bevorzugt vorgesehen, dass für das mindestens eine acrylische Monomer eine Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I gewählt wird, worin der Rest R_1 Wasserstoff (H) oder CH_3 bedeutet und der Rest R_2 Wasserstoff (H) oder ein aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten C_4 - bis C_{14} -Kohlenwasserstoffreste, insbesondere der C_4 - bis C_9 -Kohlenwasserstoffreste, gewählt ist und R_2 mit einer oder mehreren polaren und/oder funktionellen Gruppe substituiert sein 30 kann.

In einer sehr bevorzugten Auslegung werden als Monomere Acryl- oder Methacrylsäureester eingesetzt. Spezifische, nicht einschränkende Beispiele sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-

Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, sowie die verzweigten Isomere von diesen, beispielsweise Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

5

Weitere einzusetzbare Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate nach Formel (I), in denen R₂ eine überbrückte oder nicht-überbrückte, substituierte oder nicht-substituierte Cycloalkylgruppe, bestehend aus zumindestens 6 C-Atomen umfasst. Geeignete Substituenten sind beispielsweise C₁- bis C₆-Alkylreste,

10 Halogid- oder Cyanidgruppen. Spezifische Beispiele für solche Monomere sind Cyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

In einer weiteren Auslegung werden Monomere eingesetzt, die funktionelle 15 beziehungsweise polare Gruppen wie Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Hydroxy-, Lactam- und Lacton-, N-substituierte Amid-, N-substituierte Amino-, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Ether-, Alkoxy- und Cyangruppen oder dergleichen tragen.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist das mindestens eine 20 acrylische Monomer nach Formel (I) mit mindestens einem weiteren Comonomer polymerisiert, welches ebenfalls eine oder mehrere der vorstehend genannten funktionellen und/oder polaren Gruppen tragen kann.

Moderate basische Comonomere sind z.B. N,N-Dialkyl-substituierte Amide. Beispiele 25 hierzu umfassen insbesondere N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N-Methylolacrylamid, N-Methyolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid.

30

Weitere bevorzugte Beispiele sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Gycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Vinyl-

essigsäure, Tetrahydrofufurylacrylat, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

5 In einer weiteren sehr bevorzugten Auslegung werden als Comonomere Vinyllester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenechlorid und Acrylonitril.

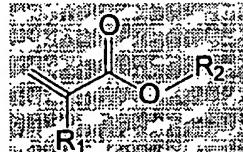
10 In einer weiteren bevorzugten Auslegung werden zu den beschriebenen Monomeren Comonomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol eingesetzt, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C_4 bis C_{18} bestehen

15 und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoësäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat, 4-Biphenylmethacrylat, 2-Naphthylacrylat, 2-Naphthylmethacrylat sowie Mischungen aus diesen Monomeren, wobei diese

20 Aufzählung nicht abschließend ist.

Die orientierte Haftklebemasse gemäß der vorliegenden Erfindung kann mit einem Verfahren hergestellt werden, das folgende Schritte umfasst:

(a) Polymerisation mindestens eines acrylischen Monomers gemäß der allgemeinen
25 Formel (I),



(I)

worin R_1 Wasserstoff (H) oder eine Methylgruppe (CH_3) bedeutet und R_2 Wasserstoff (H) oder ein unverzweigter oder verzweigter, gesättigter C_1 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest ist, der optional durch eine funktionelle Gruppe substituiert ist,

30 (b) Beschichtung des Acrylpolymer aus der Schmelze zu einem Film, wobei eine Orientierung der Haftklebemasse entsteht, und

(c) Vernetzung des Films mittels UV-Strahlung.

Hierbei können zur Polymerisation alle oben beschriebenen Monomere, denen gegebenenfalls weitere, ebenfalls oben genannte Comonomere zugesetzt sein können, eingesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in Gegenwart eines der oben 5 genannten Vernetzers.

Zur Herstellung der Poly(meth)acrylathaftklebemassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere 10 radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 - 147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in 15 Analogie angewendet.

Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-20 t-butylperoxid, Azodiisosäurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88TM der Fa. DuPont) oder Azodisobutyronitril (AIBN) verwendet.

25 Weiterhin werden in einer weiteren sehr bevorzugten Auslegung Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish I und II Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z.B. Benzoinacrylat und ein acryliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36[®]). Diese Aufzählung ist nicht vollständig. Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, 30 die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and

Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London gegeben.

Die mittleren Molekulargewichte M_w der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebemassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, dass sie in einem Bereich von 200.000 bis 4.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als Schmelzhaftkleber werden Haftklebemassen mit mittleren Molekulargewichten M_w von 600.000 bis 800.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlusschromatographie (GPC) oder 10 Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die 15 verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z.B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z.B. Essigsäure-ethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Chlorbenzol), Alkanole (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylen-glycolmonomethylether) und Ether (z.B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Lösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, dass 20 das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Lösungsmittel für die vorliegende Erfindung davon. Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Lösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, dass das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Lösungsmittel für die vorliegende Erfindung 25 werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyether-derivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 4 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die 35 Reaktionsdauer gewählt werden.

Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

5

Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Polyacrylathaftklebemassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

10

Das lebende Polymer wird in diesem Fall im Allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)-Me$ repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu

15

Mono-merkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

20

Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiocobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkyaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, dass Acrylatmonomere, wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

25

Zur Herstellung von Polyacrylathaftklebemassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:

30

35



worin R und R¹ unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind und aus der Gruppe gewählt werden, die folgende Reste umfasst:

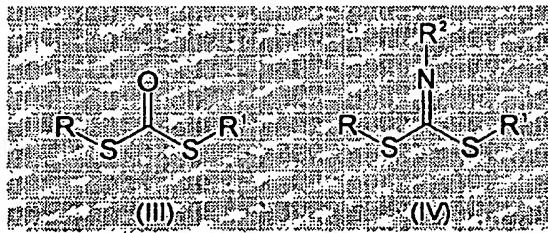
- 5 – verzweigte und unverzweigte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkinylreste;
- C₁- bis C₁₈-Alkoxreste;
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkinylreste;
- 10 – C₂-C₁₈-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann;
- mit zumindest einer Estergruppe, Amingruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C₁- bis C₁₈-Alkylreste, C₃-C₁₈-Alkenylreste, C₃-C₁₈-Alkinylreste;
- 15 – C₃-C₁₂-Cycloalkylreste;
- C₆-C₁₈-Aryl- oder Benzylreste und
- Wasserstoff.

20 Kontrollreagenzien des Typs (I) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen, wobei die nachstehende Auflistung nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen dient und keinen Anspruch auf Vollständigkeit besitzt:

- 25 – Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.
- Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

- Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-but enyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.
- Beispiele für Alkinyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.
- Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.
- Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.
- Ein geeigneter C2-C18-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise –CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃.
- Als C3-C12-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.
- Als C6-C18-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl-oder weitere substituierte Phenyl, wie z.B. Ethyl, Toluol, Xylo l, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

Weiterhin sind auch Verbindungen der folgenden Typen als Kontrollreagenzien einsetzbar



20

wobei R² ebenfalls unabhängig von R und R¹ aus der oben aufgeführten Gruppe für diese Reste gewählt werden kann.

- 25 Beim konventionellen "RAFT-Prozess" wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebemassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst,
- 30 die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozess das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten

zeigen würden. Um diesen Nachteil niedriger Umsätze zu umgehen, wird in einer besonders bevorzugten Vorgehensweise die Polymerisation mehrfach initiiert.

Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode können Nitroxid-
5 gesteuerte Polymerisationen durchgeführt werden. Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (Va) oder (Vb) eingesetzt:



(Va)

(Vb)

wobei $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen

10 oder Atome bedeuten:

- Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod;
- lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können, oder
- Ester $-COOR^{11}$, Alkoxide $-OR^{12}$ und/oder Phosphonate $-PO(OR^{13})_2$, wobei R^{11}, R^{12} oder R_{13} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

15 Verbindungen der (Va) oder (Vb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, dass zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt).

20

Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL;
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6,-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy;
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methylpropyl-Nitroxid;

- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methylpropyl-Nitroxid;
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl-Nitroxid;
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl-Nitroxid;
- N-(1-Phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methylethyl-Nitroxid;
- 5 – Di-t-Butylnitroxid;
- Diphenylnitroxid oder
- t-Butyl-t-amyl-Nitroxid;

US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das 10 als Initiator eine Verbindung der Formel R'R" N-O-Y anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im Allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen 15 abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, 20 Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; 25 Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode lässt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Polyacrylathaftklebemassen die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle 30 sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

Zur Weiterentwicklung können den Polyacrylathaftklebemassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im Allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z.B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die UV-Vernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate und Methacrylate.

Für die Vernetzung mit UV-Licht werden den Polyacrylathaftklebemassen vorteilhaft UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651[®] von Fa. Ciba Geigy[®]), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthylsulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluoren, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkoxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London herangezogen werden.

15 Zur Herstellung von orientierten Haftklebemassen werden die oben beschriebenen Polymere bevorzugt als Hot-melt Systeme beschichtet. Für das Herstellungsverfahren kann es daher erforderlich sein, das Lösungsmittel von der Haftklebemasse zu entfernen. Hier können im Prinzip alle dem Fachmann bekannten Verfahren eingesetzt werden. Ein sehr bevorzugtes Verfahren ist die Aufkonzentration über einen Ein- oder

20 Doppelschneckenextruder. Der Doppelschneckenextruder kann gleich- oder gegenläufig betrieben werden. Das Lösemittel oder Wasser wird bevorzugt über mehrere Vakuumstufen abdestilliert. Zudem wird je nach Destillationstemperatur des Lösemittels gegengeheizt. Die Restlösungsmitanteile betragen bevorzugt < 1 %, mehr bevorzugt < 0,5 % und sehr bevorzugt < 0,2 %. Der Hot-melt wird aus der Schmelze weiterverarbeitet.

25

In einer bevorzugten Auslegung wird die Orientierung innerhalb der Haftklebemasse durch das Beschichtungsverfahren erzeugt. Zur Beschichtung als Hot-melt und somit auch zur Orientierung können unterschiedliche Beschichtungsverfahren herangezogen werden. In einer Ausführung werden die Polyacrylathaftklebemassen über ein Walzenbeschichtungsverfahren beschichtet und die Orientierung über Recken erzeugt. Unterschiedliche Walzenbeschichtungsverfahren sind im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Salas (van Nostrand, New York 1989) beschrieben. In einer weiteren Ausführung wird die Orientierung durch Beschichtung über eine Schmelzdüse erreicht. Hier kann zwischen dem Kontaktverfahren und dem

30

35

kontaktlosen Verfahren unterschieden werden. Die Orientierung der Haftklebemasse kann hier zum einen durch das Düsendesign innerhalb der Beschichtungsdüse erzeugt werden oder wiederum durch einen Reckprozess nach dem Düsenaustritt. Die Orientierung ist frei einstellbar. Das Reckverhältnis kann z.B. durch die Breite des Düenspaltes gesteuert werden. Eine Reckung tritt immer dann auf, wenn die Schichtdicke des Haftklebefilms auf dem zu beschichtenden Trägermaterial geringer ist als die Breite des Düenspaltes.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird die Orientierung durch die Extrusionsbeschichtung erzielt. Die Extrusionsbeschichtung wird bevorzugt mit einer Extrusionsdüse vorgenommen. Die verwendeten Extrusionsdüsen können aus einer der drei folgenden Kategorien stammen: T-Düse, Fischschwanzdüse und Bügeldüse. Die einzelnen Typen unterscheiden sich durch die Gestalt ihres Fließkanals. Durch die Form der Extrusionsdüse kann ebenfalls eine Orientierung innerhalb des Schmelzhaftklebers erzeugt werden. Weiterhin kann hier - in Analogie zur Schmelzdüsenbeschichtung - ebenfalls eine Orientierung nach dem Düsenaustritt durch Reckung des Haftklebebandfilmes erzielt werden.

Zur Herstellung von orientierten Acrylathaftklebemassen wird besonders bevorzugt mit einer Bügeldüse auf einen Träger beschichtet, und zwar derart, dass durch eine Relativbewegung von Düse zu Träger eine Polymerschicht auf dem Träger entsteht.

Die Zeitdauer zwischen der Beschichtung und der Vernetzung – die so genannte Relaxationszeit – ist in günstiger Weise gering. In einer bevorzugten Auslegung wird nach weniger als 60 Minuten nach der Beschichtung vernetzt, in einer mehr bevorzugten Auslegung nach weniger 3 Minuten. In einer äußerst bevorzugten Auslegung erfolgt die Vernetzung im in-line Verfahren weniger als 5 Sekunden nach der Beschichtung.

In einer bevorzugten Auslegung wird direkt auf ein Trägermaterial beschichtet. Als Trägermaterial sind prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Materialien wie z.B. BOPP, PET, Vlies, PVC, Schaum oder Trennpapiere (Glassine, HDPE, LDPE) geeignet.

Die besten Orientierungs-Effekte werden durch das Ablegen auf einer kalten Oberfläche erzielt. Daher sollte das Trägermaterial durch eine Walze während der Beschichtung direkt gekühlt werden. Die Kühlung der Walze kann durch einen Flüssigkeitsfilm/Kontaktfilm von außen oder von innen oder durch ein kühlendes Gas erfolgen.

5 Das kühlende Gas kann ebenfalls dazu eingesetzt werden, um die aus der Beschichtungsdüse austretende Haftklebemasse abzukühlen. In einer bevorzugten Auslegung wird die Walze mit einem Kontaktmedium benetzt, welches sich dann zwischen der Walze und dem Trägermaterial befindet. Bevorzugte Auslegungen für die Umsetzung einer solchen Technik werden weiter unten beschrieben. Für dieses

10 Verfahren kann sowohl eine Schmelzdüse als auch eine Extrusionsdüse eingesetzt werden. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird die Walze auf Raumtemperatur, in einer äußerst bevorzugten Auslegung auf Temperaturen unterhalb 10°C abgekühlt. Die Walze sollte derweil rotieren.

15 In einer weiteren Auslegung dieses Herstellverfahrens wird die Walze zudem zur Vernetzung der orientierten Haftklebemasse genutzt.

Zur UV-Vernetzung wird mittels kurzzeitiger ultravioletter Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm, je nach verwendetem UV-Photoinitiator.

20 bestrahlt, insbesondere unter Verwendung von Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen bei einer Leistung von 80 bis 240 W/cm. Die Bestrahlungsintensität wird der jeweiligen Quantenausbeute des UV-Photoinitiators, den einzustellenden Vernetzungsgrades und zum Einstellen des Maßes der Orientierung angepasst.

25 Weiterhin ist es möglich, die Polyacrylathaftklebemasse mit Elektronenstrahlen zusätzlich zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei

30 Skelhome, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

In einem weiteren bevorzugten Herstellverfahren wird die orientierte Haftklebemasse auf eine mit einem Kontaktmedium versehende Walze beschichtet. Durch das Kontaktmedium kann wiederum die Haftklebemasse sehr schnell abgekühlt werden. Weiterhin kann als Kontaktmedium auch ein Material verwendet werden, welches in

5 der Lage ist, einen Kontakt zwischen der Haftklebemasse und der Walzenoberfläche herzustellen, insbesondere ein Material, welches die Hohlräume zwischen Trägermaterial und Walzenoberfläche (beispielsweise Unebenheiten in der Walzenoberfläche, Blasen) ausfüllt. Zur Umsetzung dieser Technik wird eine rotierende Kühlwalze mit einem Kontaktmedium beschichtet. Als Kontaktmedium wird in einer bevorzugten

10 Auslegung eine Flüssigkeit gewählt, wie z.B. Wasser. Für Wasser als Kontaktmedium bieten sich als Zusätze beispielsweise Alkylalkohole wie Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol an, ohne sich durch diese Beispiele in der Auswahl der Alkohole einschränken zu wollen. Weiterhin sehr vorteilhaft sind insbesondere längerkettige Alkohole, Polyglykole, Ketone, Amine, Carboxylate, Sulfonate und dergleichen. Viele dieser

15 Verbindungen senken die Oberflächenspannung oder erhöhen die Leitfähigkeit.

Eine Absenkung der Oberflächenspannung kann auch durch den Zusatz geringer Mengen an nichtionischen und/oder anionischen und/oder kationischen Tensiden zu dem Kontaktmedium erreicht werden. Im einfachsten Fall lassen sich hierzu

20 kommerzielle Spülmittel oder Seifenlösungen verwenden, bevorzugt in einer Konzentration von einigen g/l in Wasser als Kontaktmedium. Besonders geeignet sind spezielle Tenside, welche auch bei geringer Konzentration eingesetzt werden können. Hierfür seien beispielsweise Sulfoniumtenside (z.B. β -Di(hydroxyalkyl)sulfoniumsalz), weiterhin beispielsweise ethoxylierte Nonylphenylsulfonsäureammoniumsalze oder

25 Blockcopolymere, insbesondere Diblocke. Hier sei insbesondere verwiesen auf den Stand der Technik unter „surfactants“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2000.

Als Kontaktmedien können die vorgenannten Flüssigkeiten auch ohne den Zusatz von

30 Wasser jeweils für sich oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Zur Verbesserung der Eigenschaften des Kontaktmediums (beispielsweise zur Erhöhung der Scherresistenz, Verringerung der Übertragung von Tensiden oder dergleichen auf die Lineroberfläche und damit verbesserte Reinigungsmöglichkeiten des Endproduktes) können dem Kontaktmedium und/oder den eingesetzten Zusatzstoffen weiterhin

35 vorteilhaft Salze, Gele und ähnliche viskositätssteigernde Additive zugesetzt werden.

Des Weiteren kann die Walze makroskopisch glatt oder eine gering strukturierte Oberfläche aufweisen. Es hat sich bewährt, wenn sie eine Oberflächenstruktur besitzt, insbesondere eine Aufrauhung der Oberfläche. Die Benetzung durch das Kontakt-
5 medium kann dadurch verbessert werden.

Besonders gut läuft das Verfahren ab, wenn die Walze temperierbar ist, bevorzugt in einem Bereich von -30 °C bis 200°C, ganz besonders bevorzugt von 5°C bis 25°C. Das Kontaktmedium wird bevorzugt auf die Walze aufgetragen werden, es ist aber auch
10 möglich, dass es berührungslos aufgebracht wird, zum Beispiel durch Aufsprühen.

Zur Verhinderung der Korrosion ist die Walze gewöhnlich mit einer Schutzschicht überzogen. Diese wird bevorzugt so ausgewählt, dass sie von dem Kontaktmedium gut benetzt wird. Im allgemeinen ist die Oberfläche leitfähig. Es kann aber auch günstiger
15 sein, sie mit einer oder mehreren Schichten aus isolierendem oder halbleitendem Material zu beschichten.

Für den Fall einer Flüssigkeit als Kontaktmedium kann man in hervorragender Weise vorgehen, wenn eine zweite Walze, vorteilhaft mit einer benetzbaren oder saugfähigen
20 Oberfläche, durch ein Bad mit dem Kontaktmedium läuft, dabei mit dem Kontaktmedium benetzt oder getränkt wird und durch Berührung mit der Walze einen Film dieses Kontaktmediums aufträgt bzw. aufstreicht.

Auf der mit dem Kontaktmedium versehenden Kühlwalze wird die orientierte Haftklebe-
25 masse bevorzugt sofort vernetzt und anschließend auf das Trägermaterial übertragen.

Die Ausprägung der Orientierung innerhalb der Acrylhaftklebemassen ist vom Beschichtungsverfahren abhängig. Die Orientierung kann z.B. durch die Düsen- und Beschichtungstemperatur sowie durch das Molekulargewicht der Polyacrylhaftklebe-
30 masse gesteuert werden.

Der Grad der Orientierung ist durch die Düsenspaltbreite frei einstellbar. Je dicker der Haftklebemassenfilm ist, der aus der Beschichtungsdüse herausgedrückt wird, desto stärker kann die Klebemasse auf einen dünneren Haftklebemassenfilm auf dem
35 Trägermaterial gereckt werden. Dieser Reckungsvorgang kann neben der frei

einstellbaren Düsenbreite auch durch die Bahngeschwindigkeit des abnehmenden Trägermaterials frei eingestellt werden.

Die Bestrahlungsintensität der UV-Strahlung dient des Weiteren ebenfalls als Einstellparameter für den Grad der Orientierung. Durch Erhöhung der UV-Dosis lässt sich der Grad der Orientierung verringern. Die Bestrahlungsintensität dient somit zur Variation des Vernetzungsgrades, der klebtechnischen Eigenschaften und zur Steuerung des anisotropen Verhaltens.

10 Die Messung der Orientierung der Klebemasse kann mit einem Polarimeter, mit Infrarot-Dichroismus oder mit Röntgenstreuung erfolgen. Es ist bekannt, dass die Orientierung in Acrylathaftklebemassen im unvernetzten Zustand lediglich einige Tage erhalten bleibt. Das System relaxiert in der Ruhe- oder Lagerungszeit und verliert seine Vorzugsrichtung. Durch die Vernetzung nach der Beschichtung kann dieser Effekt 15 bedeutend unterdrückt werden. Die Relaxierung der orientierten Polymerketten konvergiert gegen null, und die orientierten Haftklebemassen können ohne Verlust ihrer Vorzugsrichtung über einen sehr großen Zeitraum gelagert werden.

Neben der Messung der Orientierung durch die Bestimmung des Δn Wertes (s. Test B) 20 eignet sich ebenfalls die Messung des Rückschrumpfes im freien Film (s. Test D) zur Ermittlung der Orientierung und der änisotropen Eigenschaften der Haftklebemasse.

Neben den beschriebenen Verfahren kann die Orientierung auch nach der Beschichtung erzeugt. Hier wird dann bevorzugt ein dehnbares Trägermaterial 25 eingesetzt, wobei dann die Haftklebemasse bei Ausdehnung mit gereckt wird. Für diesen Fall lassen sich auch konventionell aus Lösung oder Wasser beschichtete Acrylathaftklebemassen einsetzen. In einer bevorzugten Auslegung wird dann diese gereckte Haftklebemasse wiederum mit UV-Strahlung vernetzt.

30 Weiterhin ist Inhalt der Erfindung die Verwendung solcher orientierten Haftklebemassen für ein- oder beidseitig beschichtete Haftklebeänder.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend in Ausführungsbeispielen beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Testmethoden

Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften

5 der hergestellten Haftklebemassen zu evaluieren.

180° Klebkrafttest (Test A)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester oder silikonisiertem Trennpapier gecoateten Acrylathaftklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Es wurde – je 10 nach Richtung und Reckung – Längs oder Quermuster auf der Stahlplatte verklebt. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg-Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse wurden aus drei Messungen 15 gemittelt sind in N/cm angegeben. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Messung der Doppelbrechung (Test B)

Version 1

20 Ein Spektralphotometer Modell Uvikon 910 wurde im Probenstrahl mit zwei gekreuzten Polaroidfiltern versehen. Orientierte Acrylate wurden zwischen zwei Objekträgern fixiert. Die Schichtdicke der orientierten Probe wurde aus Vorversuchen mittels Dicketaster ermittelt. Die derart vorbereitete Probe wurde im Messstrahl des Spektralphotometers derart plaziert, dass ihre Orientierungsrichtung um jeweils 45° 25 von den optischen Achsen der beiden Polaroidfilter abwich. Mittels einer zeitaufgelösten Messung wurde dann die Transmission T über die Zeit verfolgt. Aus den Transmissionsdaten wurde dann die Doppelbrechung gemäß folgender Beziehung ermittelt

$$T = \sin^2(\pi x R)$$

30 in welcher R die Retardation und T die als $T = I_r / I_0$ definierte Transmission bedeutet.
Mit der Retardation R nach der folgenden Gleichung

$$R = \frac{2d}{\lambda} \Delta n$$

worin d die Probendicke ist, ergibt sich letztendlich für die Doppelbrechung Δn :

$$\Delta n = \frac{R}{\pi d} \arcsin \sqrt{T}$$

mit:

I = Intensität

T = Transmission

5 λ = Wellenlänge

Δn = Doppelbrechung

R = Retardation.

Version 2

10 Die Messung der Doppelbrechung erfolgte mit einem Versuchsaufbau, wie er analog in der Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, Vol. 10, S. 505, 1987 als Circular-Polariskop beschrieben ist. Das ausgesendete Licht eines diodengepumpten Festkörperlasers mit der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm wurde zunächst durch ein Polarisationsfilter linear polarisiert und dann unter Verwendung einer $\lambda/4$ -Platte mit $\lambda =$

15 532 nm zirkular polarisiert. Der derart polarisierte Laserstrahl wurde sodann durch die orientierte Acrylatmasse geführt. Da Acrylatmassen hochtransparent sind, kann der Laserstrahl die Masse praktisch ungehindert passieren. Sind die Polymermoleküle der Acrylatmasse orientiert, so hat dies eine Änderung der Polarisierbarkeit der Acrylatmasse je nach Beobachtungswinkel zur Folge (Doppelbrechung). Der E-Vektor

20 des zirkular polarisierten Laserstrahles erfährt durch diesen Effekt eine Drehung um die Fortschreitungsachse des Laserstrahles. Nach Verlassen der Probe wurde der derart manipulierte Laserstrahl durch eine zweite $\lambda/4$ -Platte mit $\lambda = 532$ nm geführt, dessen optische Achse um 90° von der optischen Achse der ersten $\lambda/4$ -Platte abweicht. Nach diesem Filter schloss sich ein zweiter Polarisationsfilter an, dessen

25 Polarisationsbene ebenfalls um 90° von der des ersten Polarisationsfilters gedreht war. Schließlich wurde die Intensität des Laserstrahles mit einem Photosensor vermessen und Δn wie unter Version 1 beschrieben bestimmt.

Bestimmung des Gelanteils (Test C)

30 Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben wurden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Proben gewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wurde der Gelwert bestimmt.

Messung des Rückschrumpfes (Test D)

Parallel zur Beschichtungsrichtung des Hotmelts wurden Streifen von min. 30 mm Breite und 20 cm Länge geschnitten. Bei Masseaufträgen von 50 g/m² wurden 5 Streifen übereinander laminiert, um vergleichbare Schichtdicken zu erhalten. Der derart erhaltene Körper wurde dann auf exakt 20 m Breite geschnitten und an den jeweiligen Enden in einem Abstand von 15 cm mit Papierstreifen überklebt. Der auf diese Weise präparierte Prüfkörper wurde dann bei RT vertikal aufgehängt und die Änderung der Länge über die Zeit verfolgt, bis keine weitere Schrumpfung der Probe 10 mehr festgestellt werden konnte. Die um den Endwert reduzierte Ausgangslänge wurde dann bezogen auf die Ausgangslänge als Rückschrumpf in Prozent angegeben.

Für die Messung der Orientierung nach längerer Zeit wurden die beschichteten und orientierten Haftklebemassen über einen längeren Zeitraum als Lappenmuster gelagert 15 und anschließend analysiert.

Gelpermeationschromatographie GPC (Test E)

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydisperistät PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.- 20 % Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ , 10³ sowie 10⁵ und 10⁸ Å mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l und die Durchflussmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

25

Herstellung der Proben

Die nachfolgend beschriebenen Herstellungsverfahren unterscheiden sich im Wesentlichen durch die verwendeten Lösungsmittelgemische. Die Polymerisation wurde insbesondere 30 in einem Gemisch aus Aceton und Isopropanol mit einem von Beispiel 1 bis Beispiel 4 zunehmenden Isopropanolanteil durchgeführt.

Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 10 L-Reaktor wurde mit 60 g 35 Acrylsäure, 1800 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Maleinsäureanhydrid, 120 g N-Isopropylacrylamid und 666 g Aceton/Isopropanol (98/2) gefüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten

von Stickstoffgas unter Röhren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,6 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 45 min Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52® der

5 Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 70 min Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben, nach 85 min Reaktionszeit 0,4 g Vazo 52® der Fa. DuPont gelöst in 400 g Aceton/Isopropanol (98/2). Nach 1:45 h wurden 400 g Aceton/Isopropanol (98/2) hinzugegeben. Nach 2 h wurden 1,2 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g

10 Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 5, 6 und 7 h wurden jeweils 2 g Dicyclohexyldioxyperscarbonat (Perkadox 16®, der Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 20 g Aceton hinzugegeben. Nach 7 h Reaktionszeit mit 600 g Aceton/Isopropanol (98/2) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Nach Abkühlen wurden 10 g Isopropylthioxanthon

15 (Speedcure ITX®, der Fa. Rahn) hinzugeben und vollständig gelöst.

Beispiel 2

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 10 L-Reaktor wurde mit 60 g Acrylsäure, 1800 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Maleinsäureanhydrid, 120 g N-Isopropyl-
20 acrylamid und 666 g Aceton/Isopropanol (97/3) gefüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Röhren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,6 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 45 min Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52® der
25 Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 70 min Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben, nach 85 min Reaktionszeit 0,4 g Vazo 52® der Fa. DuPont gelöst in 400 g Aceton/Isopropanol (97/3). Nach 1:45 h wurden 400 g Aceton/Isopropanol (97/3) hinzugegeben. Nach 2 h wurden 1,2 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g
30 Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 5, 6 und 7 h wurden jeweils 2 g Dicyclohexyldioxyperscarbonat (Perkadox 16®, der Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 20 g Aceton hinzugegeben. Nach 6 h Reaktionszeit mit 600 g Aceton/Isopropanol (97/3) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Nach Abkühlen wurden 10 g Isopropylthioxanthon
35 (Speedcure ITX®, der Fa. Rahn) hinzugeben und vollständig gelöst.

Beispiel 3

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 10 L-Reaktor wurde mit 60 g Acrylsäure, 1800 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Maleinsäureanhydrid, 120 g N-Isopropylacrylamid und 666 g Aceton/Isopropanol (95/5) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,6 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 45 min Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 70 min Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben, nach 85 min Reaktionszeit 0,4 g Vazo 52® der Fa. DuPont gelöst in 400 g Aceton/Isopropanol (95/5). Nach 2 h wurden 1,2 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 400 g Aceton/Isopropanol (95/5) gelöst hinzugegeben. Nach 4 h Reaktionszeit wurde mit 400 g Aceton/Isopropanol (95/5) verdünnt. Nach 5, 6 und 7 h wurden jeweils 2 g Dicyclohexylidioxypercarbonat (Perkadox 16®, der Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 20 g Aceton hinzugegeben. Nach 5:30, 7 und 8:30 h Reaktionszeit wurde mit jeweils 400 g Aceton/Isopropanol (95/5) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Nach Abkühlen wurden 10 g Isopropylthioxanthon (Speedcure ITX®, der Fa. Rahn) hinzugegeben und vollständig gelöst.

Beispiel 4

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 10 L-Reaktor wurde mit 60 g Acrylsäure, 1800 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Maleinsäureanhydrid, 120 g N-Isopropylacrylamid und 666 g Aceton/Isopropanol (93/7) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,6 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 45 min Reaktionszeit wurden 0,2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 70 min Reaktionszeit wurden wiederum 0,2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben, nach 85 min Reaktionszeit 0,4 g Vazo 52® der Fa. DuPont gelöst in 400 g Aceton/Isopropanol (93/7). Nach 2 h wurden 1,2 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 2:10 h wurde mit 400 g

Aceton/Isopropanol (93/7) verdünnt. Nach 5, 6 und 7 h wurden jeweils 2 g Dicyclohexylidioxypersulfat (Perkadox 16®, der Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 20 g Aceton hinzugegeben. Zudem wurde nach 5, 7 und 8:30 h Reaktionszeit noch mit jeweils 400 g Aceton/Isopropanol (93/7) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h

5 Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Nach Abkühlen wurden 10 g Isopropylthioxanthon (Speedcure ITX®, der Fa. Rahn) hinzugeben und vollständig gelöst.

Beschichtung

10 Die nach den vorstehenden Beispielen hergestellten Polymerisate wurden in einem Vakuum-Trockenschrank vom Lösemittel befreit. Es wurde ein Vakuum von 10 Torr angelegt und langsam auf 100 °C erhitzt. Der Schmelzhaftkleber wurde dann über eine Pröls-Schmelzdüse beschichtet. Die Beschichtungstemperatur betrug 160 °C. Es wurde mit 20 m/min auf ein silikonisiertes Trennpapier der Fa. Laufenberg beschichtet.

15 Die Düsenspaltbreite betrug 200 µm. Nach der Beschichtung betrug der Masseauftrag der Haftklebemasse auf dem Trennpapier 50 g/m². Zur Beschichtung wurde ein Druck von 6 bar auf die Schmelzdüse angelegt, damit die Schmelzhaftklebemasse durch die Düse gedrückt werden konnte.

20 Vernetzung

Die UV-Vernetzung wurde, wenn nicht anders beschrieben, 15 Minuten nach der Beschichtung bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur UV-Vernetzung wurde eine UV-Vernetzungsanlage der Fa. Eltosch eingesetzt. Als UV-Strahler wurde ein Quecksilber-Mitteldruckstrahler mit einer Intensität von 120 W/cm² eingesetzt. Die Bahngeschwindigkeit betrug 20 m/min und es wurde mit voller Strahlung vernetzt. Zur Variation der UV-Bestrahlungsdosis wurden die Haftklebebänder einer variablen Anzahl an Bestrahlungsdurchgängen unterzogen. Die UV-Dosis steigt linear mit der Anzahl der Durchgänge an. Die UV-Dosen wurden mit dem Power-Puck® der Fa. Eltosch ermittelt. So wurde z.B. für 2 Durchgänge eine UV-Dosis von 0,8 J/cm² gemessen, für 4 Durchgänge von 1,6 J/cm², für 8 Durchgänge von 3,1 J/cm² und für 10 Durchgänge von 3,8 J/cm².

Resultate

Zunächst wurden die Molekulargewichte der nach den Beispielen 1 bis 4 über freie

35 radikalische Polymerisation in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen polymeri-

sierten Acrylathaftklebemassen mittels Gelpermeationschromatographie gemäß Test E untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Molekulargewichte der Polymere nach Test E

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]
Beispiel 1	112.580	978.010
Beispiel 2	98.283	825.310
Beispiel 3	75.058	626.060
Beispiel 4	64.245	559.412

5

Nach der Polymerisation wurden – wie im Abschnitt 'Beschichtung' beschrieben – die Acrylathaftklebemassen nach den Beispielen 1 bis 4 vom Lösemittel befreit und aus der Schmelze bearbeitet. Es wurde über eine Schmelzdüse bei 160 °C beschichtet und auf ein bei Raumtemperatur belassenes Trennpapier beschichtet. Alle Klebemassen 10 waren bezüglich Temperaturstabilität und Fließviskosität im Hotmelt-Prozess verarbeitbar. Nach 15 Minuten wurde mit verschiedenen UV-Dosen vernetzt. Zur Ermittlung der anisotropen Eigenschaften (Orientierung) wurde zunächst der Rückschrumpf im freien Film nach Test D gemessen. Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wurde Test C durchgeführt und somit der Gelanteil bestimmt. Der 15 Gelanteil gibt die prozentuale Menge des vernetzten Polymers an. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

	Anzahl der UV-Durchgänge	Rückschrumpf [%] nach Test D	Gelwert [%] nach Test C
Beispiel 1	2	57	32
	3	50	50
	4	44	60
	5	37	64
	6	33	68
	8	27	73

Beispiel 2	2	52	29
	3	44	48
	4	38	52
	5	33	64
	6	30	70
	8	26	75
Beispiel 3	2	41	15
	3	34	25
	4	30	38
	5	21	47
	6	19	56
	8	15	60
Beispiel 4	2	26	10
	3	25	23
	4	10	37
	5	5	49

Der Tabelle 2 kann entnommen werden, dass sich nach dem erfinderischen Verfahren eine Vielzahl von orientierten Haftklebemassen herstellen lassen. Der Orientierungsgrad kann sehr unterschiedlich sein. So lassen sich Polyacrylate mit einem Rückschrumpf von 5 % oder mit einem Rückschrumpf von 57 % herstellen. Weiterhin belegen die Beispiele 1 bis 4, dass durch die aufgebrachte UV-Dosis der Rückschrumpf und damit auch die Orientierung gesteuert werden kann. Den Werten kann entnommen werden, dass durch Erhöhung der UV-Dosis der Rückschrumpf abnimmt und gleichzeitig der Gelwert ansteigt. Letzterer beeinflusst wiederum die klebtechnischen Eigenschaften, so dass mit der aufgebrachten UV-Dosis nicht nur die klebtechnischen Eigenschaften gesteuert werden können, sondern auch das Maß der Orientierung.

Zur Bestätigung des Einflusses des Vernetzungsgrades auf die klebtechnischen Eigenschaften wurden die Klebkräfte nach Test A ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3

	Anzahl der UV-Durchgänge	KK [N/cm] nach Test A	Gelwert [%] nach Test C
Beispiel 1	2	4,2	32
	3	3,9	50
	4	3,7	60
	5	3,5	64
	8	3,2	73
Beispiel 2	2	4,3	29
	3	3,8	48
	5	3,5	64
	8	3,3	75
Beispiel 3	2	4,2	15
	3	3,9	25
	4	3,6	38
	6	3,3	56
	8	3,2	60
Beispiel 4	2	4,1	10
	3	3,5	23
	4	3,4	37
	5	3,2	49
	4	3,6	38
	6	3,3	56
	8	3,2	60
Beispiel 4	2	4.1	10
	3	3.5	23
	4	3.4	37
	5	3.2	49

KK = Sofortklebkraft auf Stahl

Für die Anwendung als orientierte Haftklebemasse ist der Erhalt der Orientierung
 5 essentiell. Daher wurde für einige Beispiele der Rückschrumpf nach einem Monat Lagerung bei Raumtemperatur nach Test D gemessen. Die Werte sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4:

	Anzahl der UV-Durchgänge	Rückschrumpf [%] nach Test D	Rückschrumpf [%] nach Test D nach 30 Tagen
Beispiel 1	2	57	55
	3	50	48
	4	44	41
	5	37	37
	6	33	30
	8	27	25
Beispiel 2	2	52	50
	3	44	40
	4	38	36
	5	33	32
	6	30	28
	8	26	24
Beispiel 3	2	41	40
	3	34	32
	4	30	27
	5	21	19
	6	19	15
	8	15	12
Beispiel 4	2	26	24
	3	25	20
	4	10	8
	5	5	4

Der Tabelle 4 kann entnommen werden, dass in einigen Fällen der Rückschrumpf etwas abnimmt, dass aber die prozentualen Veränderungen sehr gering sind. Alle dargestellten Beispiele weisen weiterhin einen Rückschrumpf auch nach 30 Tagen Lagerung auf, relaxieren nicht oder nur sehr wenig und besitzen nach wie vor anisotrope Eigenschaften.

Die Orientierung innerhalb der Acrylathaftklebemassen wurde weiterhin durch die Quantifizierung der Doppelbrechung bestimmt. Der Brechungsindex n eines Mediums ist gegeben über den Quotienten aus der Lichtgeschwindigkeit c_0 im Vakuum und der Lichtgeschwindigkeit c in dem betrachteten Medium ($n = c_0/c$), n ist eine Funktion der Wellenlänge des jeweiligen Lichts. Als Maß für die Orientierung der Haftklebemasse dient die Differenz Δn des in eine Vorzugsrichtung (Verstreckungsrichtung, machine direction MD) gemessenen Brechungsindex n_{MD} und des in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung (cross direction CD) gemessenen Brechungsindex n_{CD} , also $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$. Dieser Wert ist durch die in Test B beschriebenen Messungen zugänglich.

5 Alle Beispiele zeigten eine Orientierung der Polymerketten. Die ermittelten Δn -Werte sind in Tabelle 5 aufgelistet.

10

Tabelle 5

	Anzahl der UV-Durchgänge	Rückschrumpf in [%] nach Test D	Δn -Werte Test 2
Beispiel 1	2	57	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	3	50	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Beispiel 2	4	38	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	5	33	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Beispiel 3	5	21	$9,5 \cdot 10^{-6}$
	6	19	$8,7 \cdot 10^{-6}$
Beispiel 4	4	10	$5,1 \cdot 10^{-6}$
	5	5	$2,6 \cdot 10^{-6}$

15 Die Orientierung innerhalb der Acrylathaftklebemassen konnte somit durch die Doppelbrechungsmessung für die vermessenen Proben nachgewiesen werden.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse lassen sich neue Haftklebebandprodukte realisieren, die sich diese beschriebenen Effekt zunutze machen. Bei Verklebungen von Kabelbäumen im Motorraum beispielsweise treten zum Teil sehr hohe Temperaturunterschiede auf. Daher werden bevorzugt Acrylathaftklebebänder für solche Anwendungen eingesetzt. Im Gegensatz zu einer handelsüblichen Acrylathklebemasse wird eine orientierte Klebemasse sich bei Erwärmung durch den beschriebenen und gemessenen Rückschrumpf zusammenziehen und somit einen festen Verbund aus

20

den Kabeln und dem dämmenden Vlies bilden. Gegenüber den orientierten Naturkautschukklebemassen bleiben die Vorteile, wie z.B. höhere Temperaturbeständigkeit in einem großen Temperaturfenster sowie die bessere Alterungsbeständigkeit bestehen.

5

Weiterhin kann man sich den rückschrumpfenden Effekt bei Verklebungen von gewölbten Oberflächen zunutze machen. Durch Aufbringen eines Haftklebebandes auf eine gewölbte Oberfläche mit anschließender Erhitzung zieht sich das Haftklebeband zusammen und gleicht sich somit der Wölbung des Substrates an. Auf dieser Weise 10 wird die Verklebung deutlich erleichtert und die Anzahl der Lufteinschlüsse zwischen Substrat und Klebeband deutlich verringert. Die Haftklebemasse kann die optimale Wirkung aufbringen. Dieser Effekt kann durch ein orientiertes Trägermaterial noch unterstützt werden. Nach der Applikation schrumpft unter Erhitzung sowohl das 15 Trägermaterial und die orientierte Haftklebemasse, so dass die Verklebungen auf der Wölbung vollkommen spannungsfrei sind.

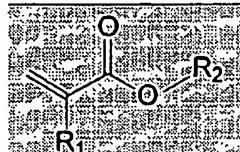
Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen bieten ebenfalls einen weiten Bereich für Anwendungen, die Vorteile der geringen Dehnung in Längsrichtung sowie der Möglichkeit des Rückschrumpfes in einer vorteilhaften Weise ausnutzen.

20

Auch die Eigenschaft der Vordehnung der Haftklebemassen lässt sich hervorragend nutzen. Ein weiteres beispielhaftes Einsatzgebiet für solche hochorientierten Acrylathaftklebemassen sind stripbare doppelseitige Verklebungen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Strippprodukten ist die orientierte Haftklebemasse bereits zu mehreren 25 100 % vorgedehnt, so dass zur Entfernung der doppelseitigen Verklebung die Acrylathaftklebemasse in Verstreckungsrichtung (MD) nur noch um wenige Prozent gedeht werden muss. In besonders bevorzugter Weise werden diese Produkte als Acrylathotmelts mit einer Schichtdicke von mehreren 100 µm hergestellt. In besonders bevorzugter Weise werden Reinacrylate eingesetzt. Gegenüber herkömmlichen 30 Systemen (Mehrschichtaufbauten, SIS-Klebemassen) sind die orientierten Acrylatstrips transparent, alterungsstabil und kostengünstig in der Fertigung.

Patentansprüche

1. Permanent orientierte Haftklebemasse, umfassend ein UV-vernetztes Polymer auf Acrylatbasis, das 1.) zu einem Massenanteil von mindestens 50 % aus mindestens 5 einem acrylischen Monomer gemäß der allgemeinen Formel (I) aufgebaut ist,



(I)

worin R₁ Wasserstoff (H) oder eine Methylgruppe (CH₃) bedeutet und R₂ Wasserstoff (H) oder ein unverzweigter oder verzweigter, gesättigter C₁- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest ist, der optional durch eine funktionelle Gruppe substituiert ist und 2.) zu einem Massenanteil von 0,05 bis 1 % aus einem UV-vernetzten Photoinitiator besteht, wobei die Haftklebemasse in Form eines als Schmelze (Hot-melt) aufgetragenen Films eine Vorzugsrichtung aufweist, die im freien Film durch einen Rückschrumpf von mindestens 3 % bezogen auf eine ursprüngliche Ausdehnung des Films in Vorzugsrichtung gekennzeichnet ist.

15 2. Haftklebemasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen in Vorzugsrichtung gemessenen Brechungsindex n_{MD}, der größer ist als ein in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessener Brechungsindex n_{CD}, wobei die Differenz $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ mindestens $1 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

20 3. Haftklebemasse nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht des Acrylatpolymers von mindestens 200.000 g/mol.

25 4. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R₂ des mindestens einen acrylischen Monomers gemäß der allgemeinen Formel (I) gewählt ist aus der Gruppe der unverzweigten oder verzweigten, gesättigten C₄- bis C₁₄-Kohlenwasserstoffreste, insbesondere der C₄- bis C₈-Kohlenwasserstoffreste.

30 5. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine acrylische Monomer gemäß der allgemeinen

5 Formel (I) gewählt ist aus der Gruppe umfassend Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat und Behenylacrylat sowie verzweigte Isomere von diesen, insbesondere Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat und Isooctylmethacrylat.

10 6. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 eine überbrückte oder nicht überbrückte, substituierte oder nicht substituierte Cycloalkylgruppe ist, dass insbesondere das mindestens eine acrylische Monomer nach Formel (I) gewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Cyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

15 7. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass des Acrylatpolymer aus mindestens einem weiteren acrylischen oder vinylischen Comonomer aufgebaut ist.

20 8. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Monomer nach Formel (I) und/oder das mindestens eine Comonomer eine funktionelle und/oder Gruppe trägt, die gewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Hydroxy-, Lactam-, Lacton-, N-substituierte Amid-, N-substituierte Amin-, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Alkoxy-, Cyan-, Ether- oder Halogenidgruppe.

25 9. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Comonomer ausgewählt sind aus der Gruppe der N-alkylsubstituierten Amide, insbesondere aus der Gruppe enthaltend N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyllactam, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid und N-Isopropylacrylamid.

10. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Comonomer ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glycidylmethacrylat Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Glycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Vinyllessigsäure, Tetrahydrofufurylacrylat, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure und Dimethylacrylsäure.

15. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Comonomer ausgewählt sind aus der Gruppe der Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Vinylverbindungen mit Heterocyclen in α -Stellung, aus der Gruppe enthaltend Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylnitril.

20. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Comonomer ausgewählt sind aus der Gruppe der aromatischen Vinylverbindungen, insbesondere mit aromatischen C₁- bis C₁₈-Kernen mit oder ohne Heteroatomen, insbesondere Styrol und Styrolderivate, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoësäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat, 4-Biphenylmethacrylat, 2-Naphthylacrylat und 2-Naphthylmethacrylat.

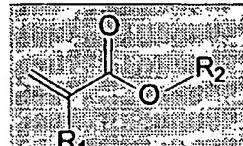
25. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatpolymer ferner aus mindestens einem Vernetzer aufgebaut ist, der insbesondere aus der Gruppe der bi- oder multifunktionellen Acrylate und/oder Methacrylate, bi- oder multifunktionellen Isocyanate und bi- oder multifunktionellen Epoxide gewählt ist.

30. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftklebemasse Harze und/oder andere Additive, insbesondere

Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel zugesetzt sind.

15. Verfahren zur Herstellung einer orientierten Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14, mit den Schritten

5 (a) Polymerisation mindestens eines acrylischen Monomers gemäß der allgemeinen Formel (I),



(I)

10 worin R₁ Wasserstoff (H) oder eine Methylgruppe (CH₃) bedeutet und R₂ Wasserstoff (H) oder ein unverzweigter oder verzweigter, gesättigter C₁- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest ist, der optional durch eine funktionelle Gruppe substituiert ist,

15 (b) Beschichtung des Acrylpolymer aus der Schmelze zu einem Film, wobei eine Orientierung der Haftklebemasse entsteht, und
(c) Vernetzung des Films mittels UV-Strahlung.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung über eine Walze, über eine Schmelzdüse oder über eine Extrusionsdüse erfolgt.

20 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Beschichtung ein Reckprozess des Films durchgeführt wird.

25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Beschichtung Lösungsmittelreste aus der Polymerisation insbesondere in einem Aufkonzentrationsextruder zumindest teilweise entfernt werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Beschichtung und der Vernetzung eine möglichst geringe Relaxationszeit vergeht.

30

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Relaxationszeit höchstens 60 Minuten, insbesondere höchstens 3 Minuten, vorzugsweise höchstens 5 Sekunden beträgt.

5 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, ein Orientierungsgrad der Haftklebemasse durch die UV-Dosis, durch die Beschichtungstemperatur, das Molekulargewicht des Polymers, das Reckverhältnis und/oder die Relaxationszeit zwischen Beschichtung und Vernetzung gesteuert wird.

10 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass während der Beschichtung gekühlt wird.

15 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Vernetzers durchgeführt wird, der insbesondere aus der Gruppe der bi-oder multifunktionellen Acrylate und/oder Methacrylate, bi-oder multifunktionellen Isocyanate und bi- oder multifunktionellen Epoxide gewählt ist.

20 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass für die Vernetzung die Haftklebemasse einen UV-Initiator enthält.

25 25. Verwendung einer Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als ein- oder beidseitige Klebeschicht für ein ein- oder doppelseitiges Haftklebeband.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/050021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09J133/00 C09J133/06 C09J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/044119 A (TESA AG; HUSEMANN, MARC; ZOELLNER, STEPHAN) 30 May 2003 (2003-05-30) claims 1-10 pages 3-6 pages 13-20 examples 1-4 ----- EP 1 361 260 A (TESA AG) 12 November 2003 (2003-11-12) claims 4-6 pages 3-12 example 1 ----- EP 1 312 658 A (TESA AG) 21 May 2003 (2003-05-21) claims 1-3,15-19 page 9, line 53 - page 10, line 54 -----	1-25
X, Y		1-25
Y		1-25
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

3 June 2005

10/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050021

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/044116 A (TESA AG) 30 May 2003 (2003-05-30) claims 1-7 pages 3-7 pages 15-18, 20 -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/050021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03044119	A 30-05-2003	DE	10157154 A1	28-05-2003
		DE	10295376 D2	23-09-2004
		WO	03044119 A1	30-05-2003
		EP	1453930 A1	08-09-2004
		US	2004265611 A1	30-12-2004
EP 1361260	A 12-11-2003	DE	10221093 A1	20-11-2003
		EP	1361260 A2	12-11-2003
		US	2004010088 A1	15-01-2004
EP 1312658	A 21-05-2003	DE	10156088 A1	05-06-2003
		EP	1312658 A2	21-05-2003
		JP	2003206463 A	22-07-2003
		US	2003114582 A1	19-06-2003
WO 03044116	A 30-05-2003	DE	10157153 A1	04-09-2003
		AU	2002337158 A1	10-06-2003
		WO	03044116 A1	30-05-2003
		EP	1453926 A1	08-09-2004
		JP	2005509722 T	14-04-2005
		US	2003143413 A1	31-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/050021

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J133/00 C09J133/06 C09J7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	WO 03/044119 A (TESA AG; HUSEMANN, MARC; ZOELLNER, STEPHAN) 30. Mai 2003 (2003-05-30) Ansprüche 1-10 Seiten 3-6 Seiten 13-20 Beispiele 1-4 -----	1-25
X, Y	EP 1 361 260 A (TESA AG) 12. November 2003 (2003-11-12) Ansprüche 4-6 Seiten 3-12 Beispiel 1 -----	1-25
Y	EP 1 312 658 A (TESA AG) 21. Mai 2003 (2003-05-21) Ansprüche 1-3, 15-19 Seite 9, Zeile 53 - Seite 10, Zeile 54 ----- -/-	1-25

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

3. Juni 2005

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

10/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Knutzen-Mies, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050021

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/044116 A (TESA AG) 30. Mai 2003 (2003-05-30) Ansprüche 1-7 Seiten 3-7 Seiten 15-18, 20 -----	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03044119	A	30-05-2003		DE 10157154 A1 DE 10295376 D2 WO 03044119 A1 EP 1453930 A1 US 2004265611 A1		28-05-2003 23-09-2004 30-05-2003 08-09-2004 30-12-2004
EP 1361260	A	12-11-2003		DE 10221093 A1 EP 1361260 A2 US 2004010088 A1		20-11-2003 12-11-2003 15-01-2004
EP 1312658	A	21-05-2003		DE 10156088 A1 EP 1312658 A2 JP 2003206463 A US 2003114582 A1		05-06-2003 21-05-2003 22-07-2003 19-06-2003
WO 03044116	A	30-05-2003		DE 10157153 A1 AU 2002337158 A1 WO 03044116 A1 EP 1453926 A1 JP 2005509722 T US 2003143413 A1		04-09-2003 10-06-2003 30-05-2003 08-09-2004 14-04-2005 31-07-2003